



2

03 50079
Brevet
①

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 29 MARS 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

**CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT**

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

THIS PAGE BLANK (USPTO)



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITE

26bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 Paris Cédex 08
Téléphone: 01 53.04.53.04 Télécopie: 01.42.94.86.54

Code de la propriété intellectuelle-livre VI

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

DATE DE REMISE DES PIÈCES: 28.03.2003 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL: 0350066 DÉPARTEMENT DE DÉPÔT: 75 DATE DE DÉPÔT: 28.03.2003	Gérard POULIN BREVALEX 3, rue du Docteur Lancereaux 75008 PARIS France
Vos références pour ce dossier: SP 22424redépôt SL	

1 NATURE DE LA DEMANDE			
Demande de brevet			
2 TITRE DE L'INVENTION			
		COMPOSITIONS REDUCTRICES POUR LA DECOLORATION OU LA DEFORMATION PERMANENTE DE FIBRES KERATINIQUES COMPRENANT DES ACIDES POLYCARBOXYLIQUES ET LEURS SELS COMME AGENTS COMPLEXANTS	
3 DECLARATION DE PRIORITE OU REQUETE DU BENEFICE DE LA DATE DE DEPOT D'UNE DEMANDE ANTERIEURE FRANCAISE		Pays ou organisation	Date N°
Priorité N° 1		France	25 mars 2003 0350066
4-1 DEMANDEUR			
Nom		L'OREAL	
Rue		14, rue Royale	
Code postal et ville		75008 PARIS	
Pays		France	
Nationalité		France	
5A MANDATAIRE			
Nom		POULIN	
Prénom		Gérard	
Qualité		CPI, Pas de pouvoir	
Cabinet ou Société		BREVALEX	
Rue		3, rue du Docteur Lancereaux	
Code postal et ville		75008 PARIS	
N° de téléphone		01 53 83 94 00	
N° de télécopie		01 45 63 83 33	
Courrier électronique		brevets.patents@brevaalex.com	
6 DOCUMENTS ET FICHIERS JOINTS		Fichier électronique	Pages Détails
Texte du brevet		textebrevet.pdf	56 D 47, R 8, AB 1
Rapport de recherche antérieur			
Doc. de priorité. 1		prio1.pdf	FR 0350066

7 MODE DE PAIEMENT				
Mode de paiement		Prélèvement du compte courant		
Numéro du compte client		714		
8 RAPPORT DE RECHERCHE				
Établissement immédiat				
9 REDEVANCES JOINTES				
	Devise	Taux	Quantité	Montant à payer
062 Dépôt	EURO	0.00	0.00	0.00
063 Rapport de recherche (R.R.)	EURO	320.00	1.00	320.00
064 Déclaration d'un droit de priorité	EURO	15.00	1.00	15.00
068 Revendication à partir de la 11ème	EURO	15.00	12.00	180.00
Total à acquitter	EURO			515.00

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

Signé par

Signataire: FR, Brevalex, G. Poulin

Émetteur du certificat: DE, D-Trust GmbH, D-Trust for EPO 2.0

Fonction

Mandataire agréé (Mandataire 1)



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITE

Réception électronique de la soumission

Il est certifié par la présente qu'une demande de brevet (ou de certificat d'utilité) a été reçue par le biais du dépôt électronique sécurisé de l'INPI. Après réception, un numéro d'enregistrement et une date de réception ont été attribués automatiquement.

Demande de brevet: X

Demande de CU:

DATE DE RECEPTION	28 mars 2003	
TYPE DE DEPOT	INPI (PARIS) - Dépôt électronique	Dépôt en ligne: X
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUE PAR L'INPI	0350079	Dépôt sur support CD:
Vos références pour ce dossier	SP 22424redépôt SL	

DEMANDEUR

Nom ou dénomination sociale	L'OREAL
Nombre de demandeur	1
Pays	FR

TITRE DE L'INVENTION

COMPOSITIONS REDUCTRICES POUR LA DECOLORATION OU LA DEFORMATION PERMANENTE DE FIBRES KERATINIQUES COMPRENANT DES ACIDES POLYCARBOXYLIQUES ET LEURS SELS COMME AGENTS COMPLEXANTS

DOCUMENTS ENVOYES

pkgheader.xml	ValidLog.PDF	fee-sheet.xml
package-data.xml	Comment.PDF	prio1.pdf
FR-office-specific-info.xml	application-body.xml	textebrevet.pdf
Requetefr.PDF	indication-bio-deposit.xml	request.xml

EFFECTUE PAR

Effectué par:	G. Poulin
Date et heure de réception électronique:	28 mars 2003 14:48:23
Empreinte officielle du dépôt	78:FD:B5:8D:8D:B3:79:19:00:95:75:FC:98:DC:22:07:FB:5C:A3:29

/ PARIS, Section Dépôt /

SIEGE SOCIAL
INSTITUT 26 bis, rue de Saint Petersburg
NATIONAL DE 75800 PARIS cedex 08
LA PROPRIETE Téléphone : 01 53 04 53 04
INDUSTRIELLE Télécopie : 01 42 93 59 30

**COMPOSITIONS REDUCTRICES POUR LA DECOLORATION OU LA
DEFORMATION PERMANENTE DE FIBRES KERATINIQUES
COMPRENANT DES ACIDES POLYCARBOXYLIQUES ET LEURS SELS
COMME AGENTS COMPLEXANTS**

5

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention se rapporte à des compositions réductrices pour la décoloration ou la
10 déformation permanente de fibres kératiniques, qui comprennent des acides polycarboxyliques et leur sels en tant qu'agents complexants.

Elle se rapporte également à des procédés et des dispositifs ou "kits" de décoloration ou de
15 déformation permanente de fibres kératiniques, ainsi qu'à l'utilisation de ces compositions, procédés et troussees pour la décoloration ou la déformation permanente de fibres kératiniques humaines et, plus spécialement, de cheveux.

20

ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE

Pour décolorer des fibres kératiniques, on utilise deux types de compositions : des compositions dites oxydantes car elles renferment un ou plusieurs
25 agents aptes à oxyder la mélanine des cheveux et, partant, à la solubiliser pour en obtenir l'élimination totale ou partielle, et des compositions dites, au contraire, réductrices car elles contiennent un ou plusieurs agents réducteurs comme l'acide ascorbique,
30 les sulfites et les sulfinates, et qui sont plus

spécialement destinées à la décoloration de cheveux ayant été antérieurement teints avec des pigments exogènes.

Par ailleurs, pour la déformation permanente des cheveux, il est usuel d'appliquer sur la chevelure préalablement mise sous tension, par exemple à l'aide de bigoudis si la déformation recherchée est une frisure, une composition contenant un ou plusieurs agents réducteurs de manière à induire l'ouverture des ponts disulfures formés par les résidus cystéine de la kératine des cheveux, puis, généralement après un rinçage, de réoxyder la chevelure pour en fixer la déformation.

Les réducteurs préférentiellement utilisés dans le cadre de la déformation permanente des cheveux sont les thiols tels que l'acide thioglycolique et l'acide thiolactique, leurs sels et leurs esters, et les sulfites.

Qu'elles soient destinées à la décoloration ou à la déformation permanente, les compositions réductrices contiennent en principe un agent destiné à complexer les cations métalliques susceptibles de se trouver à l'état de traces dans ces compositions, ainsi que ceux pouvant être présents sur les cheveux et provenant de l'air ambiant, de l'eau avec laquelle les cheveux ont été lavés ou encore des shampoings ou autres produits capillaires avec lesquels ils ont été traités.

Il est, en effet, très important de neutraliser ces cations métalliques, dans la mesure où ils sont susceptibles de catalyser les réactions de

réduction et ce, de façon non contrôlée, ce qui peut se traduire par des effets indésirables sévères tels qu'une cassure des cheveux ou des brûlures du cuir chevelu.

5 Actuellement, les agents complexants les plus couramment utilisés dans les compositions réductrices pour la décoloration ou la déformation permanente de fibres kératiniques sont l'acide éthylènediamine tétraacétique (EDTA) et ses dérivés
10 comme l'acide diéthylènetriamine pentaacétique (DPTA), généralement dans des proportions pondérales de l'ordre de 0,1 à 1%.

Toutefois, dans le cadre de ses travaux, la Demanderesse a constaté que l'EDTA et ses dérivés
15 présentent, dans ce type de compositions, des propriétés insuffisantes. Ces constatations, qui sont corroborées par les résultats obtenus par d'autres équipes de recherche, justifient de trouver de nouveaux agents complexants.

20 Un agent complexant destiné à entrer dans la constitution de compositions réductrices pour la décoloration ou la déformation permanente de fibres kératiniques, doit satisfaire à de nombreuses exigences.

25 En effet, outre qu'il doit présenter un pouvoir complexant élevé vis-à-vis des métaux de manière à supprimer ou, à tout le moins, réduire le plus possible le risque d'une catalyse de la réaction de réduction des fibres kératiniques par les métaux
30 susceptibles d'être présents, même à l'état de traces, dans ces compositions et sur ces fibres, il doit être

compatible, et notamment ne pas réagir, avec les autres constituants de ces compositions, et en particulier avec le ou les agents réducteurs.

Il doit également être stable en milieu aqueux, les compositions réductrices étant, en effet, appliquées généralement sur les fibres kératiniques sous forme de compositions aqueuses.

Il doit aussi être d'une innocuité totale pour ces fibres et pour la peau, et être notamment dénué de tout caractère allergène.

Il est, en outre, souhaitable, dans un souci de respect de l'environnement, qu'il soit biodégradable, et que son coût de production ou d'achat autorise son utilisation dans des compositions destinées à être vendues, non seulement à des professionnels, mais également dans la distribution grand public.

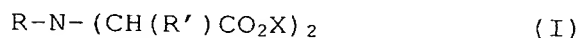
Or, après de longues recherches menées sur la question, la Demanderesse a constaté que, de manière surprenante, certains acides polycarboxyliques et leurs sels sont susceptibles de répondre à toutes ces exigences et de représenter, par conséquent, des agents complexants de choix dans des compositions réductrices pour la décoloration et la déformation permanente de fibres kératiniques.

C'est cette constatation qui est à la base de l'invention.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

L'invention a, en premier lieu, pour objet une composition réductrice pour la décoloration ou la

déformation permanente de fibres kératiniques, comprenant au moins un agent réducteur, ladite composition étant caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un composé répondant à la formule générale (I) suivante :



dans laquelle :

- 10 • R représente un atome d'hydrogène ou un groupe $-CH(CO_2X)-(CH_2)_2CO_2X$, $-CH_2-CH_2-OH$, $-CH(CH_3)-CO_2X$ ou $-(CH_2)_2-N(COR'')-CH_2-CO_2X$;
- R'' représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié et comportant de 1 à 30 atomes de carbone, ou bien
15 un groupe alkyle cyclique comportant de 3 à 30 atomes de carbone ;
- R' représente un groupe $-CH_2CO_2X$ lorsque R représente un atome d'hydrogène, tandis que R' représente un atome d'hydrogène lorsque R est
20 différent d'un atome d'hydrogène ; et
- X représente un atome d'hydrogène ou un cation monovalent ou divalent issu d'un métal alcalin, d'un métal alcalino-terreux, d'un métal de transition, d'une amine organique, ou un cation
25 ammonium.

Ainsi, les agents complexants utilisés dans le cadre de l'invention, correspondent à des composés acides polycarboxyliques et aux carboxylates correspondants.

30 Plus précisément, les agents complexants correspondent à :

- des composés comprenant quatre fonctions acides carboxyliques ou carboxylates, lorsque R représente un atome d'hydrogène et R' représente un groupe $-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{X}$, ou lorsque R représente le groupe $-\text{CH}(\text{CO}_2\text{X})-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}_2\text{X}$ et R' représente un atome d'hydrogène ;
- des composés comprenant trois fonctions acides carboxyliques ou carboxylates, lorsque R représente le groupe $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}_2\text{X}$ et R' représente un atome d'hydrogène, ou lorsque R représente un groupe $-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{COR}'')-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{X}$ et R' représente un atome d'hydrogène ; et à
- des composés comprenant deux fonctions acides carboxyliques ou carboxylates, lorsque R représente le groupe $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ et R' représente un atome d'hydrogène.

Conformément à l'invention, lorsque le ou les composés de formule (I) sont des carboxylates, alors le cation monovalent ou divalent est, de préférence, choisi dans le groupe constitué par les cations de métaux alcalins, les cations de métaux alcalino-terreux, les cations divalents de métaux de transition et les cations monovalents issus d'amines organiques ou d'ammonium.

A titre d'exemples de cations de métaux alcalins, on peut notamment citer le sodium (Na^+) et le potassium (K^+), tandis qu'à titre d'exemples de cations de métaux alcalino-terreux, on peut notamment citer le calcium (Ca^{2+}) et le magnésium (Mg^{2+}).

Au sens de la présente invention, on entend par "métal de transition", un métal comportant une

sous-couche d incomplète, plus particulièrement à l'état d'oxydation II, tel que le cobalt (Co^{2+}), le fer (Fe^{2+}), le manganèse (Mn^{2+}), le zinc (Zn^{2+}) et le cuivre (Cu^{2+}).

5 En ce qui concerne les cations d'amines organiques, on peut citer les cations d'amines primaires, secondaires ou tertiaires, ou encore d'alcanolamines.

Lesdites amines présentent un ou plusieurs
10 radicaux, identiques ou non, de type alkyle, linéaire ou ramifié en C_1 à C_{20} , comprenant éventuellement un hétéroatome comme l'oxygène.

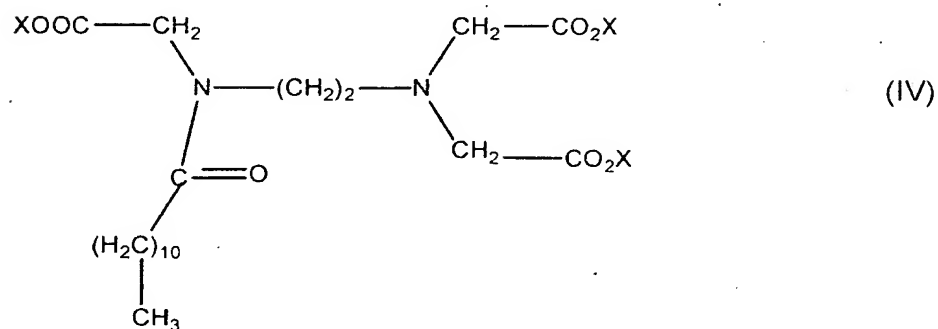
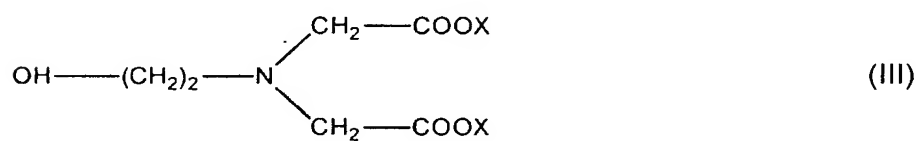
Pour ce qui a trait aux cations d'ammonium quaternaires, ces derniers comprenant trois radicaux,
15 identiques ou non, choisis parmi l'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié en C_1 à C_{20} , comprenant éventuellement un hétéroatome comme l'oxygène.

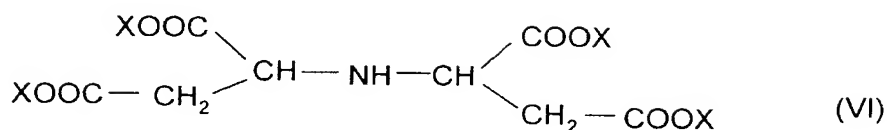
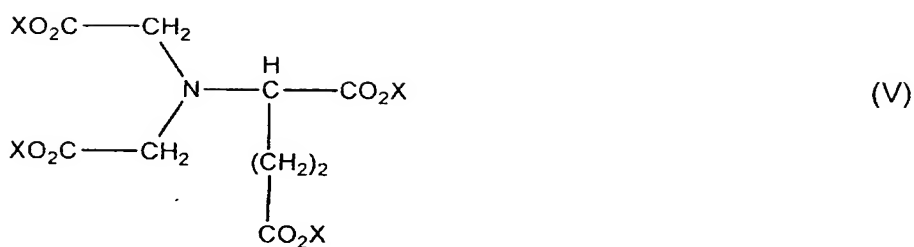
Conformément à l'invention, lorsque le ou
20 les composés de formule (I) sont des carboxylates, alors le cation monovalent ou divalent est, de préférence, choisi dans le groupe constitué par les cations de métaux alcalins, les cations de métaux alcalino-terreux, les cations divalents de métaux de
25 transition, et les cations issus d'amines organiques ou d'ammonium.

Le ou les composés de formule (I) sont, de préférence, choisis dans le groupe constitué par l'acide méthylglycine diacétique, l'acide 2-hydroxy-
30 éthyliminodiacétique, l'acide N-lauroyl-N,N',N'-tri-acétique éthylènediamine, l'acide iminodisuccinique,

l'acide N,N-dicarboxyméthyl L-glutamique, leurs sels de métaux alcalins, leurs sels de métaux alcalino-terreux, leurs sels de métaux de transition, leurs sels d'amines organiques, leurs sels d'ammonium, et leurs mélanges.

5 L'acide méthylglycine diacétique, l'acide 2-hydroxyéthyliminodiacétique, l'acide N-lauroyl-N,N',N'-triacétique éthylènediamine, l'acide iminodisuccinique, l'acide N,N-dicarboxyméthyl L-glutamique et leurs sels sont respectivement
10 représentés par les formules (II), (III), (IV), (V) et (VI) suivantes :





5 dans lesquelles X est tel que défini précédemment, X correspondant, de préférence, à H ou Na.

Ces composés sont notamment disponibles auprès des sociétés BASF, Dow Chemical, Hampshire, Bayer et Showa Denko.

Plus particulièrement, on préfère l'acide
10 2-hydroxyéthyliminodiacétique, l'acide méthylglycine-
diacétique, leurs sels de sodium et leurs mélanges.

De préférence, le ou les composés de formule (I) représentent de 0,001 à 10% en poids et, mieux encore, de 0,001 à 5% en poids du poids total de la composition réductrice.

Conformément à l'invention, le ou les agents réducteurs présents dans la composition réductrice peuvent être indifféremment choisis parmi tous les agents réducteurs dont l'utilisation a déjà
20 été proposée dans le domaine de la décoloration et la déformation permanente de fibres kératiniques.

Toutefois, dans le cas d'une composition destinée à la décoloration, ce ou ces agents réducteurs sont, de préférence, choisis dans le groupe constitué

par les réductones telles que l'acide ascorbique, l'acide érythorbique, leurs sels et leurs esters, les sulfites comme le sulfite de sodium et les sulfinates comme l'hydroxyméthane-sulfinat de sodium, tandis que, dans le cas d'une composition destinée à la déformation permanente, on préfère utiliser un ou plusieurs thiols, et en particulier l'acide thioglycolique, l'acide thiolactique, la cystéamine, la cystéine, leurs sels et leurs esters, et/ou un ou plusieurs sulfites ou sulfinates.

Il est rappelé que les réductones sont des lactones à caractère réducteur.

Dans tous les cas, le ou les agents réducteurs représentent, préférentiellement, de 0,1 à 30% en poids et, mieux encore, de 0,5 à 20% en poids du poids total de la composition réductrice.

De préférence, la composition réductrice comprend, en plus du ou des composés de formule (I) et du ou des agents réducteurs, un ou plusieurs constituants choisis parmi : (A) les polymères conditionneurs cationiques ou amphotères, (B) les polymères amphiphiles non ioniques, anioniques, cationiques ou amphotères, comportant une chaîne hydrophobe, (C) les agents tensioactifs, (D) les agents d'ajustement de la rhéologie différents des polymères (B), (E) les agents d'ajustement du pH, et/ou (F) les solvants.

(A) les polymères conditionneurs cationiques ou amphotères :

Au sens de la présente invention, on entend par "polymère conditionneur cationique", tout polymère qui comprend des groupes cationiques ou des groupes ionisables en groupes cationiques et qui permet
5 d'améliorer les propriétés cosmétiques des fibres kératiniques, en particulier le démêlage, la douceur, la brillance, le volume.

Les polymères conditionneurs cationiques ou amphotères convenables sont de manière avantageuse,
10 choisis parmi ceux déjà connus en soi comme améliorant les propriétés cosmétiques des cheveux, à savoir notamment ceux décrits dans les brevets et demandes de brevets EP 337 354, FR 2 270 846, FR 2 383 660,
FR 2 598 611, FR 2 470 596, FR 2 519 863, FR 2 788 974,
15 FR 2 788 976.

Cependant, à titre d'exemples plus précis de polymères conditionneurs cationiques, on peut notamment citer les polymères cationiques comprenant au moins des groupements amine primaire, secondaire,
20 tertiaire et/ou quaternaire pouvant, soit faire partie de la chaîne principale polymère, soit être portés par un substituant latéral directement relié à celle-ci. Ainsi, on peut citer :

(1) les copolymères d'acrylamide et de
25 diméthyl-amino-éthyl méthacrylate quaternisé au sulfate de diméthyle ou avec un halogénure de diméthyle (Hercofloc de Hercules) ; les copolymères d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyloxy-éthyl-triméthylammonium (Bina Quat P 100 de Ciba Geigy) ; le
30 copolymère d'acrylamide et de méthosulfate de méthacryloyloxy-éthyl-triméthylammonium (Reten de

Hercules) ; les copolymères vinylpyrrolidone/acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle quaternisés ou non (gamme Gafquat d'ISP ; Copolymer 845, 958 et 937 d'ISP) ; les terpolymères méthacrylate de diméthyl amino éthyle/vinylcaprolactame/vinylpyrrolidone (Gaffix VC 713 d'ISP) ; les copolymères vinylpyrrolidone/méthacrylamidopropyl diméthylamine (Styleze CC 10 d'ISP) ; les copolymères vinylpyrrolidone/méthacrylamide de diméthyl-amino-propyle quaternisés (Gafquat HS 100 d'ISP) ;

(2) les dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaire tels que décrits dans FR 1 492 597. Ces polymères sont également définis dans le dictionnaire CTFA comme des ammonium quaternaires d'hydroxyéthylcellulose ayant réagi avec un époxyde substitué par un groupement triméthylammonium ;

(3) les dérivés de cellulose cationiques tels que les copolymères de cellulose ou les dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, et décrits notamment dans US 4,131,576, tels que les hydroxyalkylcelluloses, comme les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hydroxypropylcelluloses greffées notamment avec un sel de méthacryloyléthyl triméthylammonium, de méthacrylamido propyl-triméthylammonium, de diméthyl-diallylammonium ;

(4) les polysaccharides cationiques décrits plus particulièrement dans les brevets US 3,589,578, US 4,031,307, tels que les gommes de guar contenant des groupements cationiques trialkylammonium. On utilise

par exemple des gommes de guar modifiées par un sel, comme le chlorure notamment, de 2,3-époxypropyl triméthylammonium ;

(5) les polymères constitués de motifs
5 pipérazinyle et de radicaux divalents alkylène ou hydroxyalkylène à chaînes droites ou ramifiées, éventuellement interrompues par des atomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou par des cycles aromatiques ou hétérocycliques, ainsi que les produits d'oxydation
10 et/ou de quaternisation de ces polymères. De tels polymères sont notamment décrits dans FR 2 162 025, FR 2 280 361 ;

(6) les polyaminoamides solubles dans l'eau préparés en particulier par polycondensation d'un
15 composé acide avec une polyamine, éventuellement réticulés, éventuellement alcoylés ou s'ils comportent une ou plusieurs fonctions amines tertiaires, quaternisées. Ces polymères sont notamment décrits dans FR 2 252 840 et FR 2 368 508 ;

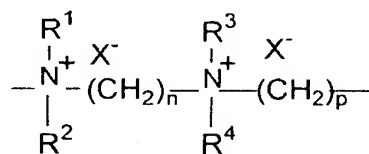
(7) les dérivés de polyaminoamides résultant de la condensation de polyalkylènes
20 polyamines avec des acides polycarboxyliques suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels. On peut citer par exemple les polymères acide adipique-dialkylamino hydroxyalkyl dialkylène triamine dans
25 lesquels le radical alkyle est en C₁-C₄. De tels polymères sont notamment décrits dans FR 1 583 363 ;

(8) les polymères obtenus par réaction
30 d'une polyalkylène polyamine comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine secondaire avec un acide dicarboxylique choisi

parmi l'acide diglycolique et les acides dicarboxyliques aliphatiques saturés en C₃-C₈, puis avec l'épichlorhydrine. De tels polymères sont notamment décrits dans US 3,227,615, US 2,961,347 ;

5 (9) les cyclopolymères d'alkyl diallyl amine ou de dialkyl diallyl ammonium, sous forme d'homopolymères ou de copolymères, tels que décrits dans FR 2 080 759 et dans son certificat d'addition n°2 190 406 ;

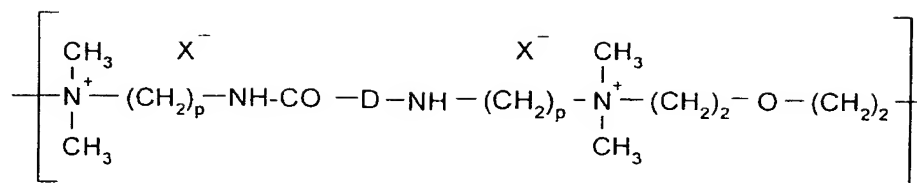
10 (10) les polymères de diammonium quaternaire tels que décrits dans FR 2 320 330, FR 2 270 846, FR 2 316 271, FR 2 336 434, FR 2 413 907, US 2,273,780, US 2,375,853, US 2,388,614, US 2,454,547, US 3,206,462, US 2,261,002, US 2,271,378, US 3,874,870, 15 US 4,001,432, US 3,929,990, US 3,966,904, US 4,005,193, US 4,025,617, US 4,025,627, US 4,025,653, US 4,026,945 et US 4,027,020; par exemple, on peut citer ceux comprenant les motifs récurrents suivants:



20

dans laquelle les radicaux R¹, R², R³ et R⁴, identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C₁-C₄, n et p sont des nombres entiers variant de 2 à 20 et, X⁻ est un anion dérivé d'un acide 25 minéral ou organique ;

(11) les polymères de poly(ammonium quaternaire) constitués de motifs récurrents de formule :



dans laquelle p désigne un nombre entier variant de 1 à 6 environ, D peut être nul ou peut représenter un groupement $-(\text{CH}_2)_r - \text{CO}-$ dans lequel r désigne un nombre égal à 4 ou à 7, X^- est un anion. De tels polymères peuvent être préparés selon les procédés décrits dans US 4 157 388, US 4,702,906, US 4,719,282, EP 122 324 ;

(12) les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole ;

(13) les polyamines du type polyéthylèneglycol (15) Tallow Polyamine (dénomination du dictionnaire CTFA) ;

(14) les polymères réticulés de sels de méthacryloyloxyalkyl($\text{C}_1 - \text{C}_4$) trialkyl($\text{C}_1 - \text{C}_4$)ammonium tels que les polymères obtenus par homopolymérisation du diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, ou par copolymérisation de l'acrylamide avec le diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, l'homo ou la copolymérisation étant suivie d'une réticulation par un composé à insaturation oléfinique, en particulier le méthylène bis acrylamide. On peut plus particulièrement utiliser un copolymère réticulé acrylamide/chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium (20/80 en poids) sous forme de dispersion contenant 50% en poids dudit copolymère dans de l'huile minérale (Salcare® SC 92 de Ciba). On peut également utiliser un homopolymère

réticulé du chlorure de méthacryloyl oxyéthyl triméthylammonium contenant environ 50% en poids de l'homopolymère dans de l'huile minérale ou dans un ester liquide (Salcare® SC 95, SC 96 de Ciba).

5 D'autres polymères conditionneurs cationiques utilisables dans le cadre de l'invention sont des polyalkylèneimines, en particulier des polyéthylèneimines, des polymères contenant des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium, des condensats de
10 polyamines et d'épichlorhydrine, des polyuréylènes quaternaires et les dérivés de la chitine.

Le ou les polymères conditionneurs
amphotères susceptibles d'être présents dans la
15 composition réductrice peuvent, eux, notamment être choisis parmi : ceux comportant des motifs K et M répartis statistiquement dans la chaîne polymère, où K désigne un motif dérivant d'un monomère comportant au moins un atome d'azote basique et M désigne un motif
20 dérivant d'un monomère acide comportant un ou plusieurs groupements carboxyliques ou sulfoniques ; ou bien K et M peuvent désigner des groupements dérivant de monomères zwitterioniques de carboxybétaïnes ou de sulfobétaïnes ; ou encore K et M désignent une chaîne
25 polymère cationique comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire, dans laquelle au moins l'un des groupements amine porte un groupement carboxylique ou sulfonique relié par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné ; ou bien K
30 et M font partie d'une chaîne d'un polymère à motif éthylène α,β -dicarboxylique dont l'un des groupements

carboxyliques a réagi avec une polyamine comportant un ou plusieurs groupements amine primaire ou secondaire.

Les polymères conditionneurs amphotères répondant à la définition donnée ci-dessus plus particulièrement préférés, sont choisis parmi les polymères suivants :

(1) les polymères résultant de la copolymérisation d'un monomère dérivé d'un composé vinylique portant un groupement carboxylique tel que plus particulièrement l'acide (méth)acrylique, l'acide maléique, l'acide alpha-chloracrylique, ou encore un sel de dialkyldiallylammonium tel que le chlorure de diméthyldiallylammonium, et d'un monomère basique dérivé d'un composé vinylique substitué contenant au moins un atome basique tel que plus particulièrement les dialkyl-amino-alkyl-méthacrylate et acrylate, les dialkyl-amino-alkyl-méthacrylamide et acrylamide, comme décrits dans US 3,836,537. On peut citer le copolymère acrylate de sodium/chlorure d'acrylamido propyl triméthyl ammonium (Polyquart KE 3033 de Cognis), le copolymère acide acrylique/ chlorure de diméthyldiallyl ammonium (Merquat 280, 295, Plus 3330, de Nalco) ;

(2) les polymères comportant des motifs dérivant : a) d'au moins un monomère choisi parmi les (méth)acrylamides N-substitués par un radical alkyle, notamment en C₂-C₁₂, b) d'au moins un monomère acide contenant un ou plusieurs groupements carboxyliques réactifs (par exemple acides (méth)acrylique, crotonique, itaconique, et les monoesters des acides ou anhydrides maléique, fumarique), et c) d'au moins un monomère basique tel que des esters à substituant amine

primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire des acides (méth)acrylique, fumarique, maléique, et le produit de quaternisation du méthacrylate de diméthyl-amino-éthyle avec le sulfate de diméthyle ou diéthyle.

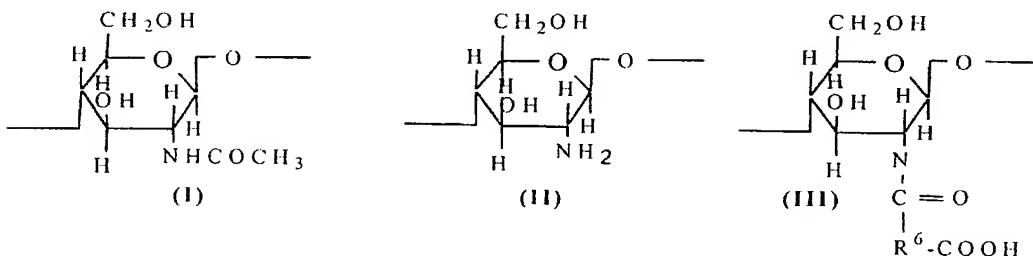
5 On utilise particulièrement les copolymères octylacrylamide/acrylate/butylaminoéthyl méthacrylate (Amphomer ou Lovocryl 47 par la société National Starch) ;

(3) les polyaminoamides réticulés et
10 partiellement ou totalement alcoylés, dérivant de polyaminoamides de formule générale $-\text{CO}-\text{R}^5-\text{CO}-\text{Z}-$ dans laquelle R^5 est un radical divalent dérivé d'un acide dicarboxylique saturé ou non (par exemple les acides adipique, triméthyl-2,2,4-adipique et triméthyl-2,4,4-
15 adipique, téréphtalique, itaconique), d'un acide monocarboxylique insaturé (comme l'acide (méth)acrylique), d'un ester d'alcool en C_1-C_6 des acides précités ou d'un radical dérivant de l'addition
20 de l'un de ces acides avec une amine bis-primaire ou secondaire, et Z désigne un radical d'une polyalkylène-polyamine bis-primaire, mono- ou bis-secondaire. De préférence, Z représente entre 60 et 100 moles %, le radical $-\text{NH}-[(\text{CH}_2)_x-\text{NH}]_p-$ avec $x=2$ et $p=2$ ou 3, ou $x=3$ et $p=2$; ce radical dérivant de la diéthylène triamine,
25 de la triéthylène tétraamine ou de la dipropylène triamine; entre 0 et 40 moles % le radical ci-dessus, dans lequel $x=2$ et $p=1$ et qui dérive de l'éthylènediamine, ou le radical dérivant de la pipérazine $-\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2]_2\text{N}-$; entre 0 et 20 moles %, le
30 radical $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-$ dérivant de l'hexaméthylène diamine. L'agent réticulant de ces polymères est un

agent bifonctionnel choisi parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les dérivés bis insaturés, et alcoylés par action d'acide acrylique, d'acide chloracétique ou d'une alcane sultone ou de
 5 leurs sels de métaux alcalins ;

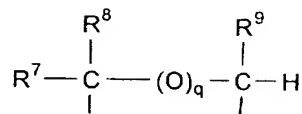
(4) les polymères comportant au moins des motifs zwitterioniques, comme par exemple le copolymère de méthacrylate de butyle/méthacrylate de diméthyl carboxy-méthyl-ammonio-éthyle (Diaformer Z301,
 10 Sandoz) ;

(5) les polymères dérivés du chitosane comportant des motifs monomères répondant aux formules (I), (II), (III) suivantes :



15

avec (I) représentant de 0 à 30%, (II) de 5 à 50% et (III) de 30 à 90% dans lequel R^6 représente un radical de formule :

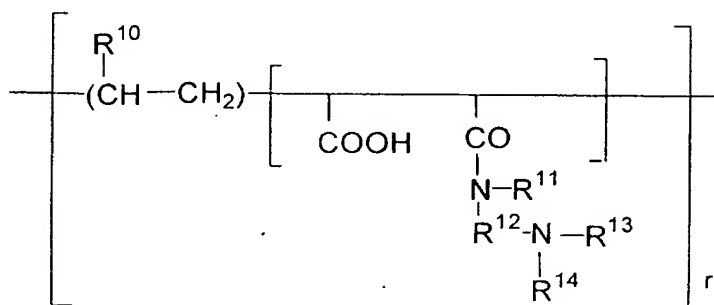


20 dans laquelle q désigne zéro ou 1 ; et si $q=0$, les R^7 , R^8 , R^9 , identiques ou différents, représentent un hydrogène, un groupement méthyle, hydroxyle, acétoxy, amino, mono- ou di-alkylamine éventuellement interrompus par un ou plusieurs atomes d'azote et/ou
 25 éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes

amine, hydroxyle, carboxyle, alkylthio éventuellement porteur d'un groupe amino, sulfonique ; ou si $q=1$, les R^7 , R^8 , R^9 , identiques ou différents, représentent un hydrogène, ainsi que les sels formés par ces composés
5 avec des bases ou des acides ;

(6) les polymères dérivés de la N-carboxyalkylation du chitosane comme le N-carboxyméthyl chitosane ou le N-carboxybutyl chitosane (Evalsan de Jan Dekker) ;

10 (7) les polymères tels que décrits dans FR 1 400 366 :



dans laquelle R^{10} est un hydrogène, CH_3O- , CH_3CH_2O- ,
15 phényle, R^{11} et R^{14} , identiques ou différents, représentent un hydrogène, un radical alkyle (méthyle, éthyle), R^{13} représente un radical alkyle (méthyle, éthyle) ou un radical de formule $-R^{12}-N(R^{14})_2$, R^{12} représentant $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-CH_2-CH(CH_3)-$, ainsi que
20 les homologues supérieurs de ces radicaux et contenant jusqu'à 6 atomes de carbone, r est tel que le poids moléculaire est compris entre 500 et 6000000 et de préférence entre 1000 et 1000000 ;

(8) les polymères amphotères du type
25 $-D^1-X-D^1-X-$ choisis parmi :

a) les polymères obtenus par action de l'acide chloracétique ou le chloracétate de sodium sur les composés comportant au moins un motif de formule $-D^1-X-D^1-X-D^1-$ où D^1 désigne un radical pipérazinyle et X désigne le symbole E ou E', E ou E' identiques ou différents désignent un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée comportant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale substituée ou non par des groupements hydroxyle et pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycliques; les atomes d'oxygène, d'azote et de soufre étant présents sous forme de groupements éther, thioéther, sulfoxyde, sulfone, sulfonium, alkylamine, alkénylamine, des groupements hydroxyle, benzylamine, oxyde d'amine, ammonium quaternaire, amide, imide, alcool, ester et/ou uréthane ;

b) les polymères de formule $-D^1-X-D^1-X-$ où D^1 désigne un radical pipérazinyle et X désigne le symbole E ou E' et au moins une fois E'; E ayant la signification indiquée ci-dessus et E' est un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale, substitué ou non par un ou plusieurs radicaux hydroxyle et comportant un ou plusieurs atomes d'azote, l'atome d'azote étant substitué par une chaîne alkyle interrompue éventuellement par un atome d'oxygène et comportant obligatoirement une ou plusieurs fonctions carboxyle ou une ou plusieurs fonctions hydroxyle et bétainisées par réaction avec l'acide chloracétique ou du chloracétate de soude ;

(9) les copolymères alkyl(C₁-C₅)-vinyléther/anhydride maléique modifié partiellement par semi-amidification avec une N,N-dialkylaminoalkylamine telle que la N,N-diméthyl-amino-propylamine, ou par
 5 semi-estérification avec une N,N-dialcanolamine. Ces copolymères peuvent également comporter d'autres comonomères vinyliques tels que le vinylcaprolactame.

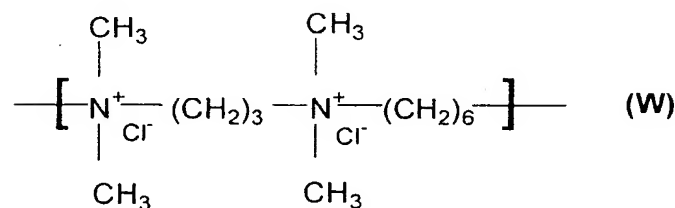
Parmi les polymères conditionneurs ou amphotères utilisables, on préfère notamment :

10 (i) parmi les cationiques :

- l'homopolymère de chlorure de diméthyl-diallylammonium (Merquat 100 de Nalco);

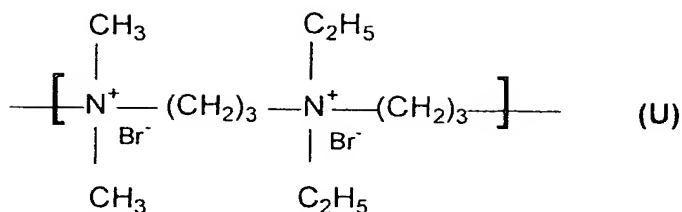
- les copolymères de chlorure de diméthyl-diallylammonium et d'acrylamide (Merquat 2200 de
 15 Nalco);

- les polymères de type poly(ammonium quaternaire) préparés et décrits dans FR 2 270 846, constitués de motifs récurrents de formules (W) et (U) suivantes :



et notamment ceux dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est compris
 20 entre 9500 et 9900 ;

25



et notamment ceux dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est d'environ 1200 ;

- 5 - les polymères de type poly(ammonium quaternaire) de la famille (11) avec X^- désignant le chlore, et notamment ceux dont la masse moléculaire moyenne en poids est inférieure à 100 000, de préférence inférieure ou égale à 50 000;

10

(ii) parmi les polymères amphotères :

- le copolymère chlorure de diméthyl-diallylammonium/acide acrylique (80/20) (Merquat 280 de Nalco- dénomination CTFA : Polyquaternium 22) ;
- 15 - le copolymère chlorure de diméthyl-diallylammonium/acide acrylique (95/5) (Merquat 295 de Nalco) ;
- le copolymère de chlorure de méthacrylamidopropyl trimonium, d'acide acrylique et
- 20 d'acrylate d'éthyle (Merquat 2001 de Nalco- dénomination CTFA : Polyquaternium 47) ;
- le terpolymère acrylamide/chlorure de diméthyl-diallyl ammonium/acide acrylique (Merquat Plus 3330 de Nalco -dénomination CTFA : Polyquaternium 39).

25

Lorsque la composition réductrice comprend un ou plusieurs polymères conditionneurs cationiques ou amphotères, alors celui-ci ou ceux-ci représentent

généralement de 0,01 à 10% en poids et, mieux encore, de 0,05 à 5% du poids total de cette composition.

(B) les polymères amphiphiles non ioniques, anioniques, cationiques ou amphotères, comportant une chaîne hydrophobe :

Plus particulièrement, la chaîne hydrophobe est une chaîne hydrocarbonée, saturée ou non, aromatique ou non, linéaire ou ramifiée, en C₆-C₃₀, comprenant éventuellement un ou plusieurs motifs oxyalkylénés (oxyéthylénés et/ou oxypropylénés).

Parmi les polymères amphiphiles cationiques comportant une chaîne hydrophobe, on peut trouver des polyuréthannes cationiques ou des copolymères cationiques comprenant des motifs vinyl lactame et en particulier vinylpyrrolidone.

De préférence, les polymères amphiphiles comportant une chaîne hydrophobe sont de nature non ionique ou anionique.

A titre d'exemples de polymères amphiphiles non ioniques à chaîne hydrophobe, on peut citer entre autres :

(1) les celluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne hydrocarbonée, saturée ou non, linéaire ou ramifiée, en C₆-C₃₀, comme les hydroxyéthylcelluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne hydrophobe telle que définie auparavant, comme notamment Natrosol Plus Grade 330 CS (alkyles en C₁₆ - commercialisé par la société Aqualon) ; Bermocoll EHM 100 (commercialisé par la société Berol Nobel),

Amercell Polymer HM-1500 (hydroxyéthylcellulose modifiée par un groupement polyéthylène glycol (15) éther de nonylphénol - commercialisé par la société Amerchol) ;

5 (2) les hydroxypropylguars modifiés par des groupements comportant au moins une chaîne hydrophobe telle que définie, par exemple Jaguar XC-95/3 (chaîne alkyle en C_{14} - commercialisé par la société Rhodia Chimie) ; Esaflor HM 22 (chaîne alkyle en C_{22} -
10 commercialisé par la société Lamberti) ; RE210-18 (chaîne alkyle en C_{14}) et RE205-1 (chaîne alkyle en C_{20}) commercialisés par la société Rhodia Chimie ;

(3) les copolymères de vinylpyrrolidone et de monomères hydrophobes à chaîne hydrophobe telle que
15 définie auparavant comme par exemple Antaron ou Ganex V216 (copolymères vinylpyrrolidone/hexadécène) ; Antaron ou Ganex V220 (copolymères vinylpyrrolidone/eicosène), commercialisés par la société I.S.P ;

20 (4) les copolymères de (méth)acrylates d'alkyles en C_1 - C_6 et de monomères amphiphiles comportant une chaîne hydrophobe ;

(5) les copolymères de (méth)acrylates hydrophiles et de monomères hydrophobes comportant au
25 moins une chaîne hydrophobe, tels que par exemple le copolymère méthacrylate de polyéthylèneglycol/méthacrylate de lauryle ;

(6) les polymères à squelette aminoplaste éther possédant au moins une chaîne grasse, tels que
30 les composés Pure Thix commercialisés par la société Süd-Chemie ;

(7) les polyéthers polyuréthannes, linéaires (structure à blocs), greffés ou en étoile, comportant dans leur chaîne, au moins une séquence hydrophile, généralement polyoxyéthylénée et pouvant
5 comprendre entre 50 et 1000 motifs oxyéthylène environ, et au moins une séquence hydrophobe, qui peut comprendre des groupements aliphatiques seuls, éventuellement combinés à des enchaînements cycloaliphatiques et/ou aromatiques. De préférence, les
10 polyéthers polyuréthannes comportent au moins deux chaînes hydrophobes hydrocarbonées en C_6-C_{30} , séparées par une séquence hydrophile ; les chaînes hydrophobes pouvant être des chaînes pendantes ou des chaînes à l'une ou plusieurs des extrémités de la ou des
15 séquences hydrophiles.

Les polyéthers polyuréthannes comportent une liaison uréthane entre les séquences hydrophiles, mais peuvent aussi comprendre des séquences hydrophiles liées aux séquences lipophiles par d'autres liaisons
20 chimiques.

Les polyéthers polyuréthannes sont en particulier ceux décrits dans l'article de G. Fonnum, J. Bakke et Fk. Hansen - Colloid Polym. Sci. 271, 380-389 (1993). A titre d'exemples de polyéthers
25 polyuréthannes, on peut citer Nuvis FX 1100 (désignation I.N.C.I. européenne et américaine "Steareth-100/PEG-136/H.M.D.I. Copolymer" commercialisé par la société Servo Delden) ; Rheolate 205, 208, 204 ou 212 (commercialisés par la société Rheox) ; Elfacos
30 T210 (chaîne alkyle en $C_{12}-C_{14}$) Elfacos T212 (chaîne alkyle en C_{18}) commercialisés par la société Akzo.

Les polymères amphiphiles anioniques à chaîne hydrophobe, susceptibles d'être mis en œuvre comportent au moins à titre de chaîne hydrophobe, une chaîne hydrocarbonée, saturée ou non, aromatique ou non, linéaire ou ramifiée, en C₈-C₃₀.

Plus particulièrement les polymères amphiphiles anioniques comportant au moins une chaîne hydrophobe, réticulés ou non, comprennent au moins un motif hydrophile dérivé d'un ou de plusieurs monomères à insaturation éthylénique portant une fonction acide carboxylique, ou une fonction acide sulfonique, libre ou partiellement ou totalement neutralisée, et au moins un motif hydrophobe dérivé d'un ou de plusieurs monomères à insaturation éthylénique portant une chaîne latérale hydrophobe, et éventuellement au moins un motif de réticulation dérivés d'un ou plusieurs monomères polyinsaturés.

Des polymères amphiphiles anioniques du type décrit ci-dessus sont décrits et préparés, par exemple dans les brevets US 3,915,921 et US 4,509,949 (copolymères d'acide (méth)acrylique et de (méth)acrylates d'alkyles en C₁₀-C₃₀) ou dans le brevet EP 216 479 (copolymères d'acide (méth)acrylique et d'éthers allyliques d'alcools gras).

Les polymères amphiphiles comportant au moins un groupement sulfonique, sous forme libre ou partiellement ou totalement neutralisée et au moins une partie hydrophobe sont par exemple décrits dans FR 00 16954 et FR 01 00328 dont le contenu fait partie intégrante de la présente invention.

On peut citer plus particulièrement parmi eux le copolymère acide acrylamido-2-méthyl-2-propane-sulfonique (AMPS)/n-dodécylacrylamide neutralisé par la soude, le copolymère réticulé par du méthylène-bis-acrylamide constitué de 75% en poids de motifs AMPS neutralisés par NH_3 et de 25% en poids de motifs acrylate de Genapol T-250, le copolymère réticulé par du méthacrylate d'allyle constitué de 90% en poids de motifs AMPS neutralisés par NH_3 et de 10% en poids de motifs méthacrylate de Genapol T-250, ou le copolymère réticulé par du méthacrylate d'allyle constitué de 80% en poids de motifs AMPS neutralisés par NH_3 et de 20% en poids de motifs méthacrylate de Genapol T-250.

On peut citer à titre d'exemples de polymères préférés, Carbopol ETD-2020 (copolymère acide acrylique/méthacrylate d'alkyle en C_{10} - C_{30} , réticulé - commercialisé par la société Noveon) ; Carbopol 1382, Pemulen TR1, Pemulen TR2 (copolymères acide acrylique/acrylate d'alkyle en C_{10} - C_{30} , réticulés - commercialisés par la société Noveon) le copolymère acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/méthacrylate de stéaryle oxyéthyléné (55/35/10); le copolymère acide (méth)acrylique/acrylate d'éthyle/méthacrylate de béhényle oxyéthyléné 25 OE (Aculyn 28 commercialisé par Rohm & Haas) et le copolymère réticulé acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/stéareth-10 allyl éther.

Lorsque la composition réductrice comprend un ou polymères amphiphiles à chaîne grasse, alors celui-ci ou ceux-ci représentent généralement de 0,05 à

20% en poids et, mieux encore, de 0,1 à 10% du poids total de cette composition.

(C) les agents tensioactifs :

5 Le ou les agents tensioactifs susceptibles d'être présents dans la composition réductrice peuvent être indifféremment choisis parmi les tensioactifs anioniques, non ioniques, amphotères et cationiques.

10 Des agents tensioactifs anioniques, non ioniques, amphotères ou cationiques convenant à la mise en œuvre de l'invention sont notamment les suivants :

• tensioactifs anioniques :

15 A titre d'exemples d'agents tensioactifs anioniques susceptibles d'être utilisés, seuls ou en mélanges, on peut citer les sels, en particulier les sels alcalins (sels de sodium, sels de magnésium, sels d'ammonium, sels d'amines, sels d'aminoalcools, ...) des composés suivants : alkylsulfates, alkyléthersulfates, alkylamidoéthersulfates, alkylarylpolyéthersulfates, 20 monoglycérides sulfates ; alkylsulfonates, alkylphosphates, alkylamidesulfonates, alkylarylsulfonates, α -oléfine-sulfonates, paraffine-sulfonates ; alkyl(C₆-C₂₄)sulfosuccinates, alkyl(C₆-C₂₄)éthersulfosuccinates, alkyl(C₆-C₂₄)amidesulfosuccinates, alkyl(C₆-C₂₄)sulfo- 25 acétates ; acyl(C₆-C₂₄)sarcosinates et acyl(C₆-C₂₄)glutamates.

30 On peut aussi citer les esters d'alkyl(C₆-C₂₄)polyglycosides carboxyliques tels que les alkylpolyglucoside citrates, les alkylpolyglucoside tartrates, les alkylpolyglucoside sulfosuccinates et les alkylpolyglucoside sulfosuccinamates ; les acyl-

iséthionates et les N-acyltaurates, le radical alkyle ou acyle de tous ces composés comportant, de préférence, de 12 à 20 atomes de carbone, et le radical aryle désignant, de préférence, un groupement phényle ou benzyle.

Sont également utilisables les sels d'acides gras tels que les sels des acides oléique, ricinoléique, palmitique et stéarique, des acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogénée ; les acyllactylates dont le radical acyle comporte de 8 à 20 atomes de carbone ; les acides d'alkyl D galactoside uroniques et leurs sels ; les acides alkyl(C₆-C₂₄)éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C₆-C₂₄)amido éther carboxyliques polyoxyalkylénés et leurs sels, en particulier ceux comportant de 2 à 50 groupes oxydes d'alkylène et, plus spécialement oxydes d'éthylène, et leurs mélanges.

• tensioactifs non ioniques :

Les agents tensioactifs non ioniques sont des composés bien connus en eux-mêmes (voir, par exemple, le "Handbook of Surfactants", M.R. PORTER, Ed. Blackie & Son, Glasgow and London, 1991, 116-178) et leur nature ne revêt pas, dans le cadre de la présente invention, de caractère critique.

Ainsi, utilisés seuls ou en mélanges, ils peuvent notamment être choisis parmi les alcools, les α -diols, les alkylphénols polyéthoxylés et polypropoxylés ayant une chaîne grasse comportant, par exemple, de 8 à 18 atomes de carbone, le nombre de groupes oxydes d'éthylène ou oxydes de propylène pouvant être notamment de 2 à 50 ; les copolymères

d'oxyde d'éthylène et de propylène, les condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools gras, les amides gras polyéthoxylés ayant, de préférence, de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les
5 amides gras polyglycérolés comportant en moyenne de 1 à 5 et, plus spécialement, de 1,5 à 4, groupes glycérol ; les esters d'acide gras du sorbitan oxyéthylénés comportant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sucrose, les esters d'acides
10 gras du polyéthylèneglycol ; les alkylpolyglycosides ; les dérivés de N-alkyl glucamine et les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl(C₁₀-C₁₄) amines ou les oxydes de N-acylaminopropylmorpholine.

• tensioactifs amphotères :

15 Les agents tensioactifs amphotères (ou zwitterioniques), dont la nature ne revêt pas de caractère critique dans le cadre de la présente invention, peuvent notamment être choisis, seuls ou en mélanges, parmi les dérivés d'amines secondaires ou
20 tertiaires aliphatiques dont le radical aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant de 8 à 18 atomes de carbone et contenant au moins un groupe anionique hydrosolubilisant, par exemple un carboxylate, un sulfonate, un sulfate, un phosphate ou
25 un phosphonate.

On peut également citer les alkyl(C₈-C₂₀)bétaines, les sulfobétaines, les alkyl(C₈-C₂₀)amido-alkyl(C₁-C₆)bétaines et les alkyl(C₆-C₂₀)amidoalkyl(C₁-C₆)sulfobétaines.

30 Parmi les dérivés d'amines, on peut notamment citer les composés commercialisés par la

société Rhodia Chimie sous la dénomination commerciale Miranol®, qui sont décrits dans US 2,528,378 et US 2,781,354 et qui sont classés dans le Dictionnaire CTFA, 5^{ème} édition, 1993, sous les désignations anglo-saxonnes "disodium cocoamphodiacetate", "disodium lauroamphodiacetate", "disodium caprylamphodiacetate", "disodium capryloamphodiacetate", "disodium cocoamphodipropionate", "disodium lauroamphodipropionate", "disodium caprylamphodipropionate", "disodium capryloamphodipropionate", "lauroamphodiproponic acid" et "cocoamphodiproponic acid".

• tensioactifs cationiques :

Comme agents tensioactifs cationiques aptes à être utilisés seuls ou en mélanges, on peut citer les sels d'amines grasses primaires, secondaires et tertiaires, éventuellement polyoxyalkylénées ; les sels d'ammonium quaternaire tels que les chlorures et les bromures de tétraalkylammonium, d'alkylamidoalkyltrialkylammonium, de trialkylbenzylammonium, de trialkylhydroxyalkylammonium et d'alkylpyridinium ; les dérivés d'imidazoline et les oxydes d'amines à caractère cationique.

Lorsque la composition réductrice comprend un ou plusieurs agents tensioactifs, alors celui-ci ou ceux-ci représentent généralement de 0,01 à 40% en poids et, mieux encore, de 0,1 à 30% du poids total de cette composition.

(D) les agents d'ajustement de la rhéologie autres que les polymères (B) :

Au sens de la présente invention, on entend par "agent d'ajustement de la rhéologie", tout composé propre à conférer une viscosité à la composition réductrice telle que, une fois appliquée sur des fibres
5 kératiniques, cette dernière ne coule pas et reste parfaitement localisée au point d'application.

Notons que ledit agent est dépourvu de chaîne hydrophobe, c'est-à-dire de chaîne hydrocarbonée, saturée ou non, aromatique ou non,
10 linéaire ou ramifiée, en C_8-C_{30} , comprenant éventuellement un ou plusieurs motifs oxyalkylénés (oxyéthylénés et/ou oxypropylénés).

Le ou les agents d'ajustement de la rhéologie susceptibles d'être présents dans la
15 composition réductrice sont des polymères d'origine naturelle ou les polymères synthétiques, et sont avantageusement choisis parmi ceux utilisés classiquement dans le domaine cosmétique.

Comme exemples de polymères synthétiques,
20 on peut citer, la polyvinylpyrrolidone, l'acide polyacrylique, le polyacrylamide, l'acide poly-2-acrylamidopropanesulfonique non réticulé (Simugel EG de la société SEPPIC), l'acide poly-2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique réticulé, libre ou
25 partiellement neutralisé par l'ammoniaque (Hostacerin AMPS de Clariant), des mélanges d'acide poly-2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique non réticulé avec des éthers d'hydroxyalkylcellulose ou avec des poly(oxyde d'éthylène) tels que décrits dans le brevet
30 US 4,540,510 ; des mélanges d'acide poly(méth)acrylamido-alkyl(C_1-C_4)-sulfonique, de

préférence réticulé, avec un copolymère réticulé de l'anhydride maléique et d'un alkyl(C_1-C_5)vinyléther (Hostacerin AMPS/Stabileze QM de la société ISF).

Les polymères épaississants d'origine naturelle sont de préférence des polymères comportant au moins un motif sucre, comme les gommes de guar non ioniques, modifiées ou non par des groupements hydroxyalkyle en C_1-C_6 ; les gommes de biopoly saccharides d'origine microbienne telles que les gommes de scléroglycane ou de xanthane ; les gommes issues d'exudats végétaux telles que les gommes arabique, ghatti, karaya, tragacanth, carraghénane, agar et caroube ; les pectines ; les alginates ; les amidons ; les hydroxyalkyl(C_1-C_6)celluloses et carboxyalkyl(C_1-C_6)celluloses.

Notons que les termes "motif sucre" désignent une portion monosaccharidique (c'est-à-dire monosaccharide ou oside ou sucre simple), une portion oligosaccharidique (chaînes courtes formées de l'enchaînement d'unités monosaccharidiques, éventuellement différentes) ou une portion polysaccharidique [longues chaînes constituées d'unités monosaccharidiques, éventuellement différentes, c'est-à-dire polyholosides ou polyosides]. Les unités saccharidiques peuvent être en outre substituées par des radicaux alkyle, ou hydroxyalkyle, ou alcoxy, ou acyloxy, ou carboxyle, les radicaux alkyle en C_1-C_4 .

A titre d'exemples de gommes de guar non ioniques non modifiées, on peut citer entre autres Guargel D/15 (Noveon) ; Vidogum GH 175 (Unipeptine), Meypro-Guar 50 et Jaguar C (Meyhall/Rhodia Chimie) ; et

à titre de gommes de guar non ioniques modifiées, Jaguar HP8, HP60, HP120, DC 293, HP 105 (Meyhall/Rhodia Chimie) ; Galactasol 4H4FD2 (Aqualon).

Les gommes de biopolysaccharides d'origine microbienne, végétale sont bien connues de l'homme de l'art et décrites notamment dans l'ouvrage de Robert L. Davidson intitulé "Handbook of Water soluble gums and resins" édité chez Mc Graw Hill Book Company (1980).

Parmi ces gommes, citons les scléroglycanes comme notamment Actigum CS de Sanofi Bio Industries ; Amigel de Alban Muller International, ainsi que les scléroglycanes traités au glyoxal décrits dans FR 2 633 940) ; les gommes xanthanes comme Keltrol, Keltrol T, Keltrol Tf, Keltrol Bt, Keltrol Rd, Keltrol Cg (Nutrasweet Kelco), Rhodicare S, Rhodicare H (Rhodia Chimie) ; les dérivés d'amidon comme Primogel (Avebe) ; les hydroxyéthylcelluloses telles que Cellosize QP3L, QP4400H, QP30000H, HEC30000A, Polymer PCG10 (Amerchol), Natrosol 250HHR, 250MR, 250M, 250HHXR, 250HHX, 250HR, HX (Hercules), Tylose H1000 (Hoechst) ; les hydroxypropylcelluloses comme Klucel EF, H, LHF, MF, G (Aqualon) ; les carboxyméthylcelluloses comme Blanose 7M8/SF, raffinée 7M, 7LF, 7MF, 9M31F, 12M31XP, 12M31P, 9M31XF, 7H, 7M31, 7H3SXF (Aqualon), Aquasorb A500 (Hercules), Ambergum 1221 (Hercules), Cellogen HP810A, HP6HS9 (Montello), Primellose (Avebe).

La composition peut de plus comprendre, en remplacement ou en association avec au moins un agent d'ajustement de la rhéologie, au moins un alkylamide d'acide carboxylique en C₆-C₃₀, linéaire ou non, saturé

ou non, et portant éventuellement un ou plusieurs groupements hydroxyle.

Par ailleurs, l'azote du groupement amide peut être mono- ou disubstitué. Il est de préférence monosubstitué.

L'amide peut comprendre 1 à 20 motifs oxyalkylénés (oxyéthylénés et/ou oxypropylénés), de préférence, oxyéthylénés.

Lorsque la composition réductrice comprend un ou plusieurs agents d'ajustement de la rhéologie, alors celui-ci ou ceux-ci représentent généralement de 0,05 à 20% en poids et, mieux encore, de 0,1 à 10% du poids total de cette composition.

(E) les agents d'ajustement du pH :

Le pH de la composition réductrice peut être compris entre 1,5 et 12.

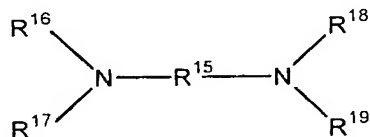
Toutefois, on préfère que ce pH soit compris entre 1,5 et 10 et, mieux encore, entre 1,5 et 7 dans le cas où la composition réductrice est destinée à la décoloration de fibres kératiniques, et qu'il soit compris entre 6 et 12 et, de préférence, entre 7 et 11 lorsque ladite composition est destinée à la déformation permanente de fibres kératiniques.

De telles valeurs de pH peuvent être obtenues au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants.

A titre d'exemples d'agents acidifiants susceptibles d'être utilisés, on peut citer les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide phosphorique, l'acide orthophosphorique,

l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, l'acide borique et les acides sulfoniques.

Les agents alcalinisants peuvent, eux, être
5 notamment choisis parmi l'ammoniaque, les carbonates alcalins ou d'ammonium, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxyalkylamines, les éthylène-diamines oxyéthylénées et/ou oxypropylénées, les hydroxydes de
10 sodium ou de potassium et les composés répondant à la formule (XIX) suivante :



15

(XIX)

dans laquelle :

- R¹⁵ est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; tandis que
- 20 • R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸ et R¹⁹, qui sont identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou un radical hydroxyalkyle en C₁-C₄.

Lorsque la composition réductrice comprend
25 un ou plusieurs agents acidifiants ou un ou plusieurs agents alcalinisants, alors celui-ci ou ceux-ci représentent généralement de 0,01 à 30% en poids du poids total de cette composition.

(F) les solvants :

Les solvants susceptibles d'être présents dans la composition réductrice sont notamment l'eau et des mélanges composés d'eau et d'un ou plusieurs solvants organiques acceptables sur le plan cosmétique, ce ou ces solvants organiques pouvant être en particulier des alcools tels que l'éthanol, l'isopropanol, l'alcool benzylique, l'alcool phényl-éthylrique ou l'alcool cétylique, des polyols comme le propylèneglycol et le glycérol ; des éthers de glycols comme les éthers monométhylrique, monoéthylrique et monobutylrique d'éthylèneglycol, ainsi que des alkyl-éthers de glycols comme le monoéthyléther ou le monobutyléther du diéthylèneglycol.

Ce ou ses solvants organiques, lorsqu'ils sont présents dans la composition réductrice, représentent généralement de 0,5 à 20% en poids et, mieux encore, de 2 à 10% en poids du poids total de cette composition.

La composition réductrice peut encore comprendre, selon l'usage auquel elle est destinée et les propriétés particulières que l'on souhaite lui conférer en fonction de cet usage, un ou plusieurs adjuvants choisis parmi les charges minérales ou organiques telles que la silice ou les argiles, les liants tels que la vinylpyrrolidone, les huiles ou les cires, les polyalkylèneglycols ou les dérivés de polyalkylèneglycols, les lubrifiants tels que les stéarates de polyols ou les stéarates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, les agents antimousse, les silicones volatiles ou non volatiles, cycliques,

linéaires ou ramifiées, et éventuellement modifiées, notamment par des groupements amines, les agents colorants, les agents matifiants comme les oxydes de titane, les conservateurs, et/ou les parfums.

5 Chacun de ces adjuvants peut représenter, lorsqu'il est présent dans la composition réductrice, jusqu'à 30% en poids du poids total de cette composition.

10 L'invention a aussi pour objet un procédé de décoloration ou de déformation permanente de fibres kératiniques, comprenant les étapes consistant à :

 a) appliquer sur les fibres kératiniques une composition réductrice tel que précédemment définie ;

15 b) laisser reposer la composition réductrice sur les fibres kératiniques pendant un temps suffisant pour obtenir la décoloration ou la déformation recherchée ;

20 c) rincer les fibres kératiniques pour en éliminer la composition réductrice ;

 d) laver les fibres kératiniques une ou plusieurs fois, les rincer après chaque lavage et, éventuellement, les sécher ;

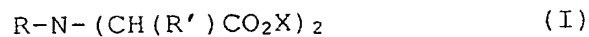
25 ledit procédé comprenant de plus, entre les étapes c) et d), dans le cas d'une déformation permanente, les étapes consistant à : i) appliquer sur les fibres kératiniques une composition oxydante, par exemple à base de peroxyde d'hydrogène ; ii) laisser reposer la composition oxydante sur les fibres kératiniques
30 pendant un temps suffisant pour obtenir la fixation de la déformation recherchée ; et iii) rincer les fibres

kératiniques à l'eau pour en éliminer la composition oxydante.

A l'étape b), le temps pendant lequel on laisse la composition réductrice reposer sur les fibres
5 kératiniques peut varier de 1 à 60 minutes, mais est, de préférence, compris entre 10 et 45 minutes, tandis que, à l'étape ii), le temps de repos de la composition oxydante sur les fibres kératiniques est de l'ordre de 1 à 20 minutes et, de préférence, de 1 à 10 minutes.

10 Dans le cas d'une déformation permanente, des moyens mécaniques de mise sous tension des fibres kératiniques tels que des bigoudis, peuvent être utilisés avant, pendant ou après application de la composition réductrice et être ôtés avant ou après le
15 rinçage de la composition oxydante.

L'invention a aussi pour objet un dispositif ou "kit" pour la décoloration de fibres
kératiniques, comprenant au moins deux compositions A et B destinées à être mélangées ensemble pour obtenir
20 une composition réductrice prête à l'emploi, ledit dispositif étant caractérisé en ce que l'une au moins des compositions A et B contient un ou plusieurs agents réducteurs, et l'une au moins des compositions A et B contient un ou plusieurs composés répondant à la
25 formule générale (I) suivante :

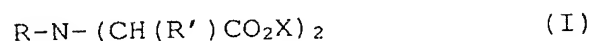


dans laquelle :

- R représente un atome d'hydrogène ou un groupe
-CH(CO₂X)-(CH₂)₂CO₂X, -CH₂-CH₂-OH, -CH(CH₃)-CO₂X ou
-(CH₂)₂-N(COR'')-CH₂-CO₂X ;
- R'' représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié
5 et comportant de 1 à 30 atomes de carbone, ou bien
un groupe alkyle cyclique et comportant de 3 à 30
atomes de carbone ;
- R' représente un groupe -CH₂CO₂X lorsque R
représente un atome d'hydrogène, tandis que R'
10 représente un atome d'hydrogène lorsque R est
différent d'un atome d'hydrogène ; et
- X représente un atome d'hydrogène ou un cation
monovalent ou divalent issu d'un métal alcalin,
d'un métal alcalino-terreux, d'un métal de
15 transition, d'une amine organique, ou un cation
ammonium.

L'invention a encore pour objet un
dispositif ou "kit" pour la déformation permanente de
fibres kératiniques, comprenant, d'une part, soit une
20 composition A, soit au moins deux compositions A' et B'
destinées à être mélangées ensemble pour obtenir une
composition réductrice prête à l'emploi, et, d'autre
part, une composition oxydante C prête à l'emploi ou au
moins deux compositions D et E destinées à être
25 mélangées ensemble pour obtenir une composition
oxydante prête à l'emploi, ledit dispositif étant
caractérisé en ce que, soit la composition A, soit
l'une au moins des compositions A' et B' contient un ou
plusieurs agents réducteurs, et, soit la composition A,
30 soit l'une au moins des compositions A' et B' contient

au moins un ou plusieurs composés répondant à la formule générale (I) suivante :



5

dans laquelle :

- R représente un atome d'hydrogène ou un groupe
-CH(CO₂X)-(CH₂)₂CO₂X, -CH₂-CH₂-OH, -CH(CH₃)-CO₂X ou
-(CH₂)₂-N(COR'')-CH₂-CO₂X ;
- 10 • R'' représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié
et comportant de 1 à 30 atomes de carbone, ou bien
un groupe alkyle cyclique et comportant de 3 à 30
atomes de carbone ;
- R' représente un groupe -CH₂CO₂X lorsque R
15 représente un atome d'hydrogène, tandis que R'
représente un atome d'hydrogène lorsque R est
différent d'un atome d'hydrogène ; et
- X représente un atome d'hydrogène ou un cation
monovalent ou divalent issu d'un métal alcalin,
20 d'un métal alcalino-terreux, d'un métal de
transition, d'une amine organique, ou un cation
ammonium.

Que les dispositifs soient destinés à la
décoloration ou à la déformation permanente, les
25 compositions A, A' et B peuvent être des solutions ou
se présenter, l'une sous la forme d'une poudre ou d'une
crème, et l'autre sous la forme d'une composition
aqueuse.

L'invention a, en outre, pour objet
30 l'utilisation d'une composition réductrice, d'un
procédé de décoloration ou de déformation permanente,

ou d'un dispositif tels que précédemment définis pour la décoloration ou à la déformation permanente de fibres kératiniques humaines et, plus spécialement, de cheveux.

5 L'utilisation des composés de formule (I) en tant qu'agents complexants dans des compositions pour la décoloration ou la déformation permanente de fibres kératiniques, et notamment de fibres capillaires, présente de nombreux avantages.

10 En effet, non seulement ces composés manifestent de remarquables propriétés complexantes vis-à-vis des cations métalliques et réduisent, ainsi, considérablement le risque de voir la décoloration ou la déformation permanente s'accompagner d'effets
15 indésirables du type cassure des cheveux ou brûlures du cuir chevelu, mais il s'avère qu'ils sont, de plus, très solubles dans l'eau et stables en milieu aqueux, compatibles avec l'ensemble des composés susceptibles d'entrer dans la constitution de compositions
20 réductrices à visée capillaire, très bien tolérés par la peau, biodégradables, et relativement peu onéreux.

Outre les dispositions qui précèdent, l'invention comprend encore d'autres dispositions qui ressortiront du complément de description qui suit, qui
25 se réfère à des exemples de réalisation de compositions réductrices pour la décoloration d'une part, et pour la déformation permanente d'autre part, de fibres kératiniques.

Il va de soi que ces exemples sont donnés à
30 titre illustratif et en aucun cas limitatif de l'objet de l'invention.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

EXEMPLE 1 : compositions réductrices prêtes à l'emploi pour la décoloration de fibres kératiniques

5 On a préparé trois compositions réductrices prêtes à l'emploi - respectivement A, B et C - pour la décoloration de fibres kératiniques. Leur composition qualitative et quantitative est présentée dans le tableau I ci-après, dans lequel les quantités des

10 différents constituants sont exprimées en grammes.

TABLEAU I

Constituants	A	B	C
Hydroxyméthane sulfinat de Na	7	7	---
Acide ascorbique	---	---	10
Sulfite de sodium	---	---	3
Alcool cétylique	3	3	3
Laurylsufate de Na	0,7	0,7	0,5
Alcool benzylique	2	2	2
Propylèneglycol	10	10	10
Solution aqueuse à 40% de sel disodique d'acide 2-hydroxyéthyl-	---	0,13	0,07

iminodiacétique*			
Solution aqueuse à 40% de sel trisodique de l'acide méthylglycine diacétique**	0,15	---	---
Solution aqueuse à 85% de H_2PO_4	q.s.p. pH = 2,7		
Eau	q.s.p. 100 g		

* XUS-40855.00 - Société DOW CHEMICAL

** Trilon® M Liquid - Société BASF

5 Les compositions A, B et C ont été
appliquées, dans un rapport de bain de 10 g de
composition pour 1 g de cheveux, sur des cheveux
naturellement gris (à 90% de cheveux blancs) et
préalablement teintés par la nuance 6.66 de la gamme
10 l'OREAL MAJIROUGE®.

Après 30 minutes de pose, les cheveux ont
été rincés abondamment à l'eau, puis traités par une
solution aqueuse de H_2O_2 à 3% pendant 2 minutes au terme
desquelles les cheveux ont été à nouveau rincés
15 abondamment à l'eau. Les cheveux ont été alors lavés
avec un shampoing standard, puis séchés au sèche-
cheveux.

On a observé une décoloration puissante et
homogène des cheveux traités par les compositions A, B
20 et C. En effet, dans les trois cas, les reflets rouges
intenses conférés par la teinture ont pratiquement
totalement disparu, laissant apparaître à nouveau les

cheveux presque tels qu'ils étaient avant de subir cette teinture.

EXEMPLE 2 : compositions réductrices prêtes à l'emploi pour la déformation permanente de fibres kératiniques

On a préparé trois compositions réductrices prêtes à l'emploi - respectivement D, E et F - pour la déformation permanente de fibres kératiniques. Leur composition qualitative et quantitative est présentée dans le tableau II ci-après, dans lequel les quantités des différents constituants sont exprimées en grammes.

TABLEAU II

Constituants	D	E	F
Acide thioglycolique	9,2	9,2	9,2
Solution aqueuse à 20% de NH_3	9,3	9,3	9,3
Carbonate d'ammonium	4,5	4,5	4,5
Solution aqueuse à 30% de cocoylamidopropyl- bétaine/monolaurate de glycérol (25:5)	1,3	1,3	1,3
Solution aqueuse à 60% d'un polymère cationique de formule W	1,7	1,7	1,7
Solution aqueuse à 40% de sel disodique d'acide 2-hydroxyéthyl- iminodiacétique*	---	---	0,05
Solution aqueuse à 40%			

de sel trisodique d'acide méthylglycine- diacétique**	0,15	---	---
Immunodisuccinate de sodium***	---	1	---
Eau	q.s.p. 100 g		

* XUS-40855.00 - Société DOW CHEMICAL

** Trilon® M Liquid - Société BASF

*** Iminodisuccinate VP OC sodium salt powder (N-305)

5 - Société BAYER

Les compositions D, E et F ont été appliquées sur des cheveux humides préalablement enroulés sur des bigoudis de 9 mm de diamètre.

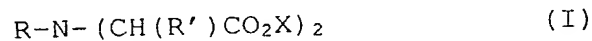
10 Après 15 minutes de pose, les cheveux ont été rincés abondamment à l'eau, puis traités par une solution aqueuse de H₂O₂ à 8 volumes et de pH 3 pendant 5 minutes au terme desquelles les cheveux ont été rincés une nouvelle fois abondamment à l'eau.

15 Les bigoudis ont été alors otés et les cheveux séchés.

Ces cheveux, qu'ils aient été traités par la composition D, la composition E ou la composition F, ont présenté une belle frisure homogène.

REVENDICATIONS

1. Composition réductrice pour la
 décoloration ou la déformation permanente de fibres
 5 kératiniques, comprenant au moins un agent réducteur,
 caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un composé
 répondant à la formule générale (I) suivante :



10

dans laquelle :

- R représente un atome d'hydrogène ou un groupe
 $-\text{CH}(\text{CO}_2\text{X})-(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{X}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}_2\text{X}$ ou
 $-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{COR}'')-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{X}$;
- 15 • R'' représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié
 et comportant de 1 à 30 atomes de carbone, ou bien
 un groupe alkyle cyclique et comportant de 3 à 30
 atomes de carbone ;
- R' représente un groupe $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{X}$ lorsque R
 20 représente un atome d'hydrogène, tandis que R'
 représente un atome d'hydrogène lorsque R est
 différent d'un atome d'hydrogène ; et
- X représente un atome d'hydrogène ou un cation
 monovalent ou divalent issu d'un métal alcalin,
 25 d'un métal alcalino-terreux, d'un métal de
 transition, d'une amine organique, ou un cation
 ammonium.

2. Composition selon la revendication 1,
 30 dans laquelle le cation monovalent ou divalent est
 choisi dans le groupe constitué par les cations de

métaux alcalins, les cations de métaux alcalino-terreux, les cations divalents de métaux de transition, et les cations monovalents issus d'amines organiques ou d'ammonium.

5

3. Composition selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisée en ce que le ou les composés de formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par l'acide méthylglycine diacétique, l'acide
10 2-hydroxyéthyliminodiacétique, l'acide N-lauroyl-N,N',N'-triacétique éthylènediamine, l'acide imino-disuccinique, l'acide N,N-dicarboxyméthyl L-glutamique, leurs sels de métaux alcalins, leurs sels de métaux alcalino-terreux, leurs sels de métaux de transition,
15 et leurs mélanges.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les composés de formule (I) sont choisis dans le
20 groupe constitué par l'acide 2-hydroxyéthyliminodiacétique, l'acide méthylglycinediacétique, leurs sels de sodium et leurs mélanges.

5. Composition selon l'une quelconque des
25 revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les composés de formule (I) représentent de 0,001 à 10% en poids du poids total de ladite composition.

6. Composition selon l'une quelconque des
30 revendications précédentes, caractérisée en ce que le

ou les composés de formule (I) représentent de 0,001 à 5% en poids du poids total de ladite composition.

5 7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les agents réducteurs sont choisis dans le groupe constitué par les réductones, leurs sels et leurs esters, les sulfites et les sulfinates.

10 8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le ou les agents réducteurs sont choisis dans le groupe constitué par les thiols, leurs sels et leurs esters, les sulfites et les sulfinates.

15 9. Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce que le ou les agents réducteurs sont choisis parmi dans le groupe constitué par l'acide thioglycolique, l'acide thiodiglycolique, l'acide thiolactique, la cystéamine, la cystéine, leurs sels et leurs esters.

20 10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les agents réducteurs représentent de 0,1 à 30% en poids du poids total de ladite composition.

30 11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les agents réducteurs représentent de 0,5 à 20% en poids du poids total de ladite composition.

ou les composés de formule (I) représentent de 0,001 à 5% en poids du poids total de ladite composition.

5 7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les agents réducteurs sont choisis dans le groupe constitué par les réductones, leurs sels et leurs esters, les sulfites et les sulfinates.

10
 8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le ou les agents réducteurs sont choisis dans le groupe constitué
15 par les thiols, leurs sels et leurs esters, les sulfites et les sulfinates.

 9. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce que le ou les agents réducteurs sont choisis parmi dans le groupe constitué par l'acide thioglycolique, l'acide thiolactique, la cystéamine, la cystéine, leurs sels et leurs esters.

25
 10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les agents réducteurs représentent de 0,1 à 30% en poids du poids total de ladite composition.

30
 11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les agents réducteurs représentent de 0,5 à 20% en
35 poids du poids total de ladite composition.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend, de plus, un ou plusieurs polymères conditionneurs cationiques ou amphotères, dans des proportions de 0,01 à 10% en poids et, de préférence, de 0,05 à 5% en poids du poids total de ladite composition.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend, de plus, un ou plusieurs polymères amphiphiles non ioniques, anioniques, cationiques ou amphotères, comportant une chaîne hydrophobe, dans des proportions de 0,05 à 20% en poids et, de préférence, de 0,1 à 10% en poids du poids total de ladite composition.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend, de plus, un ou plusieurs agents tensioactifs, dans des proportions de 0,01 à 40% en poids et, de préférence, de 0,1 à 30% en poids du poids total de ladite composition.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend, de plus, un ou plusieurs agents d'ajustement de la rhéologie différents des polymères amphiphiles non ioniques, anioniques, cationiques ou amphotères, comportant une chaîne hydrophobe, dans des proportions

de 0,05 à 20% en poids et, de préférence, de 0,1 à 10% en poids du poids total de ladite composition.

5 16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend, de plus, un ou plusieurs agents acidifiants ou alcalinisants, dans des proportions de 0,01 à 30% en poids du poids total de ladite composition.

10 17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend, de plus, un ou plusieurs solvants choisis dans le groupe constitué par l'eau et les mélanges composés d'eau et d'un ou plusieurs solvants organiques
15 acceptables sur le plan cosmétique, ce ou ces solvants représentant de 0,5 à 20% en poids et, de préférence, de 2 à 10% en poids du poids total de ladite composition.

20 18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend, de plus, un ou plusieurs adjuvants choisis dans le groupe constitué par les charges minérales ou organiques, les liants, les lubrifiants, les agents
25 antimousse, les silicones, les agents colorants, les agents matifiants, les conservateurs et les parfums.

19. Procédé de décoloration ou de déformation permanente de fibres kératiniques,
30 comprenant les étapes consistant à :

a) appliquer sur les fibres kératiniques une composition réductrice selon l'une quelconque des revendications 1 à 19 ;

5 b) laisser reposer la composition réductrice sur les fibres kératiniques pendant un temps suffisant pour obtenir la décoloration ou la déformation recherchée ;

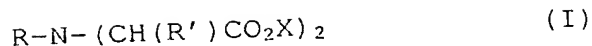
c) rincer les fibres kératiniques pour en éliminer la composition réductrice ;

10 d) laver les fibres kératiniques une ou plusieurs fois, les rincer après chaque lavage et, éventuellement, les sécher ;

ledit procédé comprenant de plus, entre les étapes c) et d), dans le cas d'une déformation permanente, les étapes consistant à : i) appliquer sur les fibres
15 kératiniques une composition oxydante ; ii) laisser reposer la composition oxydante sur les fibres kératiniques pendant un temps suffisant pour obtenir la fixation de la déformation recherchée ; et iii) rincer
20 les fibres kératiniques à l'eau pour en éliminer la composition oxydante.

20. Dispositif ou "kit" pour la décoloration de fibres kératiniques, comprenant au
25 moins deux compositions A et B destinées à être mélangées ensemble pour obtenir une composition réductrice prête à l'emploi, caractérisé en ce que l'une au moins des compositions A et B contient un ou plusieurs agents réducteurs, et l'une au moins des
30 compositions A et B contient un ou plusieurs composés répondant à la formule générale (I) suivante :

- a) appliquer sur les fibres kératiniques une composition réductrice selon l'une quelconque des revendications 1 à 18 ;
- 5 b) laisser reposer la composition réductrice sur les fibres kératiniques pendant un temps suffisant pour obtenir la décoloration ou la déformation recherchée ;
- 10 c) rincer les fibres kératiniques pour en éliminer la composition réductrice ;
- d) laver les fibres kératiniques une ou plusieurs fois, les rincer après chaque lavage et, éventuellement, les sécher ;
- 15 ledit procédé comprenant de plus, entre les étapes c) et d), dans le cas d'une déformation permanente, les étapes consistant à : i) appliquer sur les fibres kératiniques une composition oxydante ; ii) laisser reposer la composition oxydante sur les fibres kératiniques pendant un temps suffisant pour obtenir la
- 20 fixation de la déformation recherchée ; et iii) rincer les fibres kératiniques à l'eau pour en éliminer la composition oxydante.
- 25 20. Dispositif ou "kit" pour la décoloration de fibres kératiniques, comprenant au moins deux compositions A et B destinées à être mélangées ensemble pour obtenir une composition réductrice prête à l'emploi, caractérisé en ce que
- 30 l'une au moins des compositions A et B contient un ou plusieurs agents réducteurs, et l'une au moins des compositions A et B contient un ou plusieurs composés répondant à la formule générale (I) suivante :



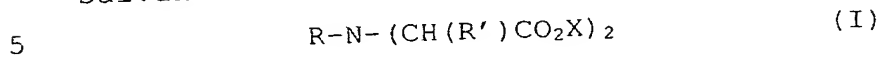
dans laquelle :

- R représente un atome d'hydrogène ou un groupe
5 $-CH(CO_2X)-(CH_2)_2CO_2X$, $-CH_2-CH_2-OH$, $-CH(CH_3)-CO_2X$ ou
 $-(CH_2)_2-N(COR'')-CH_2-CO_2X$;
- R'' représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié
et comportant de 1 à 30 atomes de carbone, ou bien
un groupe alkyle cyclique et comportant de 3 à 30
10 atomes de carbone ;
- R' représente un groupe $-CH_2CO_2X$ lorsque R
représente un atome d'hydrogène, tandis que R'
représente un atome d'hydrogène lorsque R est
différent d'un atome d'hydrogène ; et
- 15 • X représente un atome d'hydrogène ou un cation
monovalent ou divalent issu d'un métal alcalin,
d'un métal alcalino-terreux, d'un métal de
transition, d'une amine organique, ou un cation
ammonium.

20

21. Dispositif ou "kit" pour la déformation
permanente de fibres kératiniques, comprenant, d'une
part, soit une composition A, soit au moins deux
compositions A' et B' destinées à être mélangées
25 ensemble pour obtenir une composition réductrice prête
à l'emploi, et, d'autre part, une composition oxydante
C prête à l'emploi ou au moins deux compositions D et E
destinées à être mélangées ensemble pour obtenir une
composition oxydante prête à l'emploi, caractérisé en
30 ce que soit la composition A, soit l'une au moins des
compositions A' et B' contient un ou plusieurs agents

réducteurs, et soit la composition A, soit l'une au moins des compositions A' et B' contient au moins un ou plusieurs composés répondant à la formule générale (I) suivante :



dans laquelle :

- R représente un atome d'hydrogène ou un groupe
-CH(CO₂X)-(CH₂)₂CO₂X, -CH₂-CH₂-OH, -CH(CH₃)-CO₂X ou
10 - (CH₂)₂-N(COR'')-CH₂-CO₂X ;
- R'' représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié
et comportant de 1 à 30 atomes de carbone, ou bien
un groupe alkyle cyclique et comportant de 3 à 30
atomes de carbone ;
- 15 • R' représente un groupe -CH₂CO₂X lorsque R
représente un atome d'hydrogène, tandis que R'
représente un atome d'hydrogène lorsque R est
différent d'un atome d'hydrogène ; et
- 20 • X représente un atome d'hydrogène ou un cation
monovalent ou divalent issu d'un métal alcalin,
d'un métal alcalino-terreux, d'un métal de
transition, d'une amine organique, ou un cation
ammonium.

25 22. Utilisation d'une composition selon
l'une quelconque des revendications 1 à 18, ou d'un
procédé selon la revendication 19, ou d'un dispositif
selon la revendication 20 ou la revendication 21, pour
la décoloration ou à la déformation permanente de
30 fibres kératiniques humaines et, plus spécialement, de
cheveux.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)